Europäisches Patentamt European Patent Offic

Office européen des brevets



EP 0 980 648 A1 (11)

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 23.02.2000 Patentblatt 2000/08

(21) Anmeldenummer: 98115723.3

(22) Anmeldetag: 20.08.1998

(51) Int. Cl.7: A01N 47/12

// (A01N47/12, 43:80)

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: THOR CHEMIE GMBH

D-67346 Speyer (DE)

(72) Erfinder:

· Antoni-Zimmermann, Dagmar 67346 Speyer (DE)

· Baum, Rüdiger 68753 Waghäusel (DE)

· Wunder, Thomas Dr. 67435 Neustadt/Weinstrasse (DE)

· Schmidt, Hans-Jürgen 67346 Speyer (DE)

(74) Vertreter:

Hiltl, Elmar, Dr. et al **DIEHL.GLAESER.HILTL & PARTNER,**

Patentanwälte, Postfach 34 01 15 80098 München (DE)

(54)Synergistische Biozidzusammensetzung

Angegeben wird eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff. Die Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren bioziden Wirkstoff 3-lod-2-propinyl-Nbutylcarbamat enthält. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist im Vergleich zu ihren Einzelkomponenten eine synergistische biozide Wirkung auf.

EP 0 980 648 A1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können. Insbesondere richtet sich die Erfindung auf eine Biozidzusammensetzung mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff.
- [0002] Biozide Mittel werden in vielen Bereichen eingesetzt, beispielsweise zur Bekämpfung von schädlichen Bakterien, Pilzen oder Algen. Es ist seit langem bekannt, in solchen Zusammensetzungen 4-Isothiazolin-3-one (die auch als 3-Isothiazolone bezeichnet werden) einzusetzen, da sich unter diesen sehr wirksame biozide Verbindungen befinden. [0003] Eine dieser Verbindungen ist 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on. Sie weist zwar eine gute biozide Wirkung auf, hat aber bei ihrer praktischen Handhabung verschiedene Nachteile. Beispielsweise löst die Verbindung bei Personen, die damit umgehen, häufig Allergien aus. Auch bestehen in manchen Ländern gesetzliche Beschränkungen für den AOX-Wert, d. h. es darf im Wasser eine bestimmte Konzentration von an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Chlor-, Brom- und lodverbindungen nicht überschritten werden. Dies verhindert dann den Einsatz von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on im gewünschten Umfang. Ferner ist die Stabilität dieser Verbindung unter bestimmten Bedingungen, z.B. bei hohen pH-Werten oder in Anwesenheit von Nucleophilen oder Reduktionsmitteln, nicht ausreichend.
- [0004] Ein weiteres bekanntes Isothiazolin-3-on mit biozider Wirkung ist 2-Methylisothiazolin-3-on. Die Verbindung vermeidet zwar verschiedene Nachteile von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, beispielsweise das hohe Allergierisiko, hat aber eine wesentlich geringere biozide Wirkung. Ein einfacher Austausch von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on durch 2-Methylisothiazolin-3-on ist daher nicht möglich.
- [0005] Es ist auch schon bekannt, eine Kombination aus verschiedenen Isothiazolin-3-onen zu benutzen. Beispiels-weise ist in der EP 0676140 A1 eine synergistische biozide Zusammensetzung beschrieben, die 2-Methylisothiazolin-3-on (2-Methyl-3-iso-thiazolon) und 2-n-Octylisothiazolin-3-on (2-n-Octyl-3-isothiazolon) enthält.
- [0006] In der JP 01224306 (Chemical Abstracts, Band 112, Nr. 11, 12. M\u00e4rz 1990, Referat Nr. 93924) ist eine Biozid-zusammensetzung angegeben, die aus 2-Methylisothiazolin-3-on, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on besteht.
 - [0007] Aus der US 5328926 sind synergistische Biozidzusammensetzungen bekannt, die Kombinationen aus 1,2-Benzisothiazolin-3-on und einer lodpropargylverbindung (lodpropinylverbindung) sind. Als eine solche Verbindung ist beispielsweise 3-lodpropargyl-N-butylcarbamat genannt.
- [0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Biozidzusammensetzung anzugeben, die dadurch verbessert ist, daß ihre Komponenten synergistisch zusammenwirken und deshalb beim gleichzeitigen Einsatz in geringeren Konzentrationen verwendet werden können, verglichen mit den nötigen Konzentrationen im Falle der Einzelkomponenten. So sollen der Mensch und die Umwelt weniger belastet sowie die Kosten der Bekämpfung schädlicher Mikroorganismen gesenkt werden.
- [0009] Diese Aufgabe löst die Erfindung durch eine Biozidzusammensetzung mit einem Gahlt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als einen weiteren bioziden Wirkstoff 3-lod-2propinyl-N-butylcarbamat enthält.
 - [0010] Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung hat den Vorteil, daß sie bisher in der Praxis benutzte, aber mit Nachteilen bezüglich Gesundheit und Umwelt behaftete Wirkstoffe, z. B. das 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, ersetzen kann.
- 40 [0011] Ferner k\u00f6nnen die erfindungsgem\u00e4\u00dfen Biozidzusammensetzungen bei Bedarf nur mit Wasser als fl\u00fcssigem Medium hergestellt werden. Dabei ist der Zusatz von Emulgatoren, organischen L\u00f6sungsmitteln und/oder Stabilisatoren nicht n\u00f6tig.
 - [0012] Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung enthält das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat normalerweise im Gewichtsverhältnis von (100-1):(1-50), vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von (15-1):(1-8), insbesondere im Gewichtsverhältnis von (4-1):(1-4).
 - [0013] In der Biozidzusammensetzung liegen das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat in einer Gesamtkonzentration von vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew%, insbesondere von 1 bis 20 Gew%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 10 Gew%, jeweils bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, vor.
- [0014] Es ist zweckmäßig, die Biozide der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Kombination mit einem polaren oder unpolaren flüssigen Medium einzusetzen. Dabei kann dieses Medium beispielsweise in der Biozidzusammensetzung und/oder in dem zu konservierenden Stoff vorgegeben sein.
 - [0015] Bevorzugte polare flüssige Medien sind Wasser, ein aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethanol und Isopropanol, ein Glykol, z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol, ein Glykolether, z.B. Butylglykol und Butyldiglykol, ein Glykolester, z.B. Butyldiglykolacetat, 2,2,4-Trime-
- thylpentandiolmonoisobutyrat, ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-Dimethylformamid oder ein Gemisch aus solchen Stoffen. Das polare flüssige Medium ist insbesondere Wasser, wobei die entsprechende Biozidzusammensetzung in ihrem pH-Wert vorzugsweis neutral, z.B. auf einen pH-Wert von 6 bis 8, eingestellt ist.
 - [0016] Als unpolare flüssige Medien dienen z. B. Aromaten, vorzugsweise Xylol und Toluol.



[0017] Die erfindungsgemäß Biozidzusammensetzung kann auch gleichzeitig mit einem polaren und einem unpolaren flüssigen Medium kombiniert werden.

[0018] Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann zusätzlich einen oder mehrere weitere biozide Wirkstoffe enthalten, die in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet ausgewählt werden. Spezielle Beispiele für solche zusätzliche bioziden Wirkstoffe sind nachfolgend angegeben.

Benzylalkohol

2,4-Dichlorbenzylalkohol

2-Phenoxyethanol

10 2-Phenoxyethanolhemiformal

Phenylethylalkohol

5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan

Formaldehyd und Formaldehyd-Depotstoffe

Dimethyloldimethylhydantoin

15 Glyoxal

Glutardialdehyd

Sorbinsäure

Benzoesäure

Salicylsäure

20 p-Hydroxybenzoesaureester

Chloracetamid

N-Methylolchloracetamid

Phenole, wie p-Chlor-m-kresol und o-Phenylphenol

N-Methylolharnstoff

25 N,N'-Dimethylolharnstoff

Benzylformal

4,4-Dimethyl-1,3-oxazolidin

1,3,5-Hexahydrotriazin

Quartare Ammoniumverbindungen, wie

30

55

N-Alkyl-N,N-dimethylbenzylammoniumchlorid und Di-n-decyldimethylammoniumchlord

Cetylpyridiniumchlorid

35 Diguanidin

Polybiguanid

Chlorhexidin

1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan

3,5-Dichlor-4-hydroxybenzaldehyd

40 Ethylenglykolhemiformal

Tetra-(hydroxymethyl)-phosphoniumsalze

Dichlorophen

2,2-Dibrom-3-nitrilopropionsäureamid

Methyl-N-benzimidazol-2-ylcarbamat

45 2-n-Octylisothiazolin-3-on

4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on

4,5-Trimethylen-2-methylisothiazolin-3-on

2,2'-Dithio-dibenzoesäure-di-N-methylamid

Benzisothiazolinonderivate

50 2-Thiocyanomethylthiobenzthiazol

C-Formale, wie

2-Hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propandiol

2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol

Umsetzungsprodukte von Allantoin

[0019] Beispiele für den Formaldehyd-Depotstoff sind

N-Formale, wie

N,N'-Dimethylolharnstoff N-Methylolharnstoff Dimethyloldimethylhydantoin N-Methylolchloracetamid Umsetzungsprodukte von Allantoin

Glykolformale, wie 10 Ethylenglykolformal Butykliglykolformal Benzylformal

5

[0020] Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung können weitere übliche Bestandteile enthalten, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Biozide als Zusatzstoffe bekannt sind. Es sind dies z.B. Verdickungsmittel, Entschäumer, Stoffe zur Einstellung des pH-Werts, Duftstoffe, Dispergierhilfsmittel und färbende Stoffe.

[0021] Das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat sind bekannte Stoffe. Das 2-Methylisothiazolin-3-on kann beispielsweise gemäß der US 5466818 hergestellt werden. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt läßt sich z.B. durch Säulenchromatographie reinigen. werden. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt läßt sich z.B. durch Säulenchromatographie reinigen.

[0022] Das 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat ist im Handel erhältlich, beispielsweise von der Fa. Troy Chemical Company unter den Handelsnamen Polyphase[®], Polyphase[®] AF-1 und Polyphase[®] NP-1, oder von der Firma Olin Corporation unter dem Handelsnamen Omacide[®] IPBC 100.

[0023] Bei der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung handelt es sich um ein System, bei dem die Kombination aus 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat synergistisch eine biozide Wirkung entfaltet, die größer ist als jene, die jede dieser Verbindungen allein aufweist.

[0024] Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann auf sehr unterschiedlichen Gebieten eingesetzt werden. Sie eignet sich beispielsweise für den Einsatz in Anstrichmitteln, Putzen, Ligninsulfonaten, Kreideaufschlämmungen, Klebstoffen, Photochemikalien, caseinhaltigen Produkten, stärkehaltigen Produkten, Bitumenemulsionen, Tensidlösungen, Kraftstoffen, Reinigungsmitteln, kosmetischen Produkten, Wasserkreisläufen, Polymerdispersionen und Kühlschmierstoffen gegen den Befall durch beispielsweise Bakterien, filamentöse Pilze, Hefen und Algen.

[0025] Bei der praktischen Anwendung kann die Biozidzusammensetzung entweder als fertiges Gemisch oder durch getrennte Zugabe der Biozide und der übrigen Komponenten der Zusammensetzung in den zu konservierenden Stoff eingebracht werden.

35 [0026] Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

[0027] Mit diesem Beispiel wird der Synergismus von Kombinationen aus 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat in der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung aufgezeigt.

[0028] Dazu wurden wäßrige Gemische mit unterschiedlichen Konzentrationen an 2-Methylisothiazolin-3-on (MIT) und 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat (IPBC) hergestellt und es wurde die Wirkung dieser Gemische auf Saccharomyces cerevisiae geprüft.

[0029] Die wäßrigen Gemische enthielten außer der Biozidkomponente und Wasser noch ein Nährmedium, nämlich eine Sabouraud-Maltose-Bouillon (Handelsprodukt "Merck Nr. 10393"). Die Zelldichte von Saccharomyces cerevisiae lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

[0030] In der nachfolgenden Tabelle I sind die verwendeten Konzentrationen von MIT und IPBC angegeben. Ferner ist daraus ersichtlich, ob jeweils ein Wachstum des Mikroorganismus stattfand (Symbol "+") oder nicht (Symbol "-").

[0031] Die Tabelle I zeigt somit auch die minimalen Hemmkonzentrationen (MHK). Hiernach ergibt sich beim Einsatz von MIT allein ein MHK-Wert von 150 ppm und beim Einsatz von IPBC allein ein MHK-Wert von 10 ppm. Dagegen sind die MHK-Werte von Gemischen aus MIT und IPBC deutlich niedriger, das heißt MIT und IPBC wirken in ihrer Kombination synergistisch.

Tabelle I

MHK-Werte bezüglich Saccharomyces cerevisiae bei einer Inkubationszeit von 72 h

7,5

10

Konzentration IPBC (ppm)

0,5

1

0

5

10

15

20

25

30

35

[0032] Der auftretende Synergismus wird mittels der in der Tabelle II angegebenen Berechnung des Synergieindex zahlenmäßig dargestellt. Die Berechnung des Synergieindex erfolgt nach der Methode von F.C. Kull et al., Applied Microbiology, Bd. 9 (1961), S. 538. Hier wird der Synergieindex mit der folgenden Formel berechnet:

Synergieindex SI = $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$.

[0033] Bei der Anwendung dieser Formel auf das hier geprüfte Biozidsystem haben die Größen in der Formel folgende Bedeutung:

Q_a = Konzentration von MIT im Biozidgemisch aus MIT und IPBC

Q_A = Konzentration von MIT als einziges Biozid

Konzentration MIT (ppm)

15

12,5

 $Q_{\rm b}$ = Konzentration von IPBC im Biozidgemisch aus MIT und IPBC

Q_B = Konzentration von IPBC als einziges Biozid

[0034] Wenn der Synergieindex einen Wert von über 1 aufweist, bedeutet dies, daß ein Antagonismus vorliegt. Wenn der Synergieindex den Wert 1 annimmt, bedeutet dies, daß eine Addition der Wirkung der beiden Biozide gegeben ist. Wenn der Synergieindex einen Wert von unter 1 annimmt, bedeutet dies, daß ein Synergismus der beiden Biozide besteht.

50

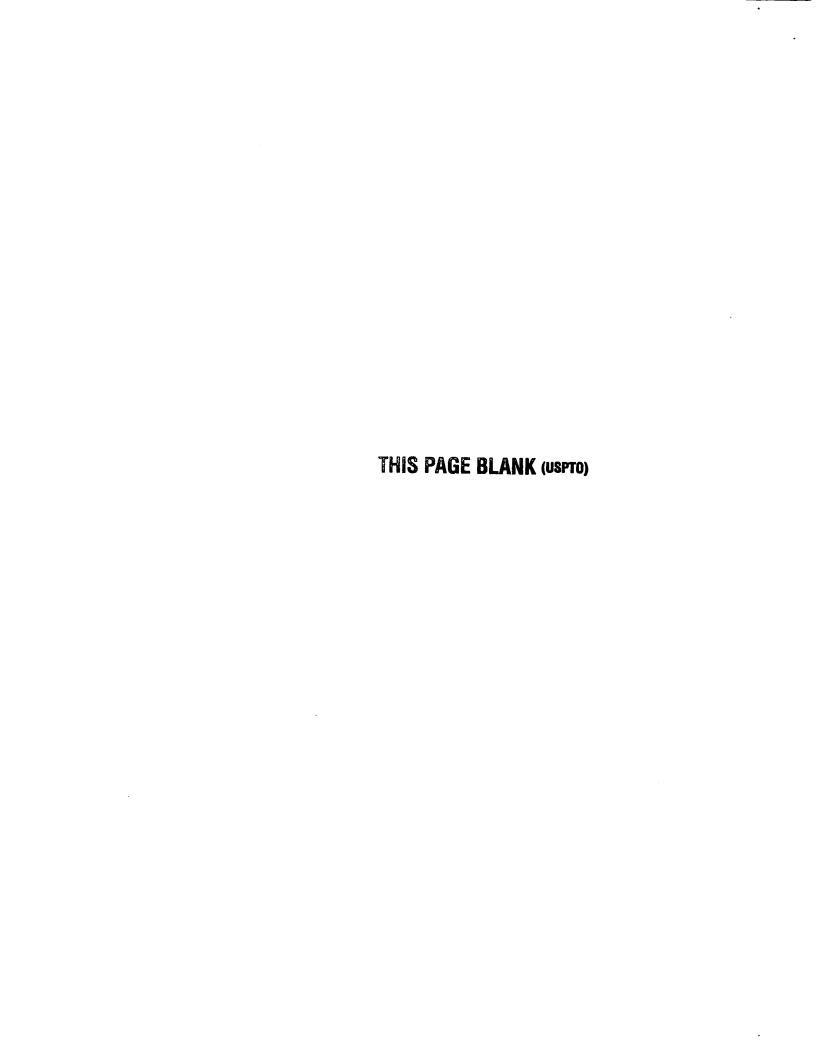


Tabelle II

	Berechnu	ung des Synerg	ieindex bezüglic	h Saccharomyc	es cerevisiae bei	einer Inku	bationsze	it von 72 h
5	МН	(bei		Konzer	ntration	Q _e /Q _A	Q _b /Q _B	Synergieindex
10	MIT-Konzen- tration Q _a (ppm)	IPBC-Kon- zentration Q _b (ppm)	Gesamt-kon- zentration MIT + IPBC Q _a + Q _b (ppm)	MIT (Gew%)	IPBC (Gew%)	;		Q _a /Q _A + Q _b /Q _B
	0	10	10	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	5	7,5	12,5	40,0	60,0	0,03	0,75	0,78
15	10	7,5	17,5	57,1	42,9	0,07	0,75	0,82
	25	5	30	83,3	16,7	0,17	0,50	0,67
	50	5	55	90,9	9,1	0,33	0,50	0,83
20	75	4	79	94,9	5,1	0,50	0,40	0,90
	100	2	102	98,0	2,0	0,67	0,20	0,87
	150	0	150	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

^{25 [0035]} Aus der Tabelle II ist ersichtlich, daß der optimale Synergismus, d.h. der niedrigste Synergieindex (0,67) eines MIT/IPBC-Gemisches, bei einem Gemisch aus 83.3 Gew% MIT und 16.7 Gew% IPBC liegt.

Beispiel 2

35

40

45

50

55

[0036] Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Änderung, daß die Inkubationszeit statt 72 h nun 96 h betrug.
 [0037] Aus der nachfolgenden Tabelle III sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich.
 Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 150 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 10 ppm.

Tabelle III

Konzentration MIT (ppm)				Konze	entrati	on IPI	3C (p	om)			
	15	12,5	10	7,5	5	4	3	2	1	0,5	0
300		•	-	-	•	-	-	-	-	-	-
250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200	•	-	-	-	-	-	-	۱.		-	-
150	•	-	-	-	-		-	-		-	-
100	-	-	-		-	-		-	+	+	+
. 75	-	-	-	-	-		+	+	+	+	+
50	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
25	•	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
15		-	-		+	+	+	+	+	+	+
10		-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
5	•	-		-	+	+	+	+	+	+	+
0	-			+	+	+	+	+	+	+	+

[0038] Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle IV. Hiernach lag bei Saccharomyces cerevisiae der niedrigste Syn rgieindex (0,67) bei einem Gemisch aus 83,3 Gew% MIT und 16,7 Gew% IPBC.

5

Tabelle IV

MH	(bei		Konzentration		Q_a/Q_A	Q _b /Q _B	Synergieindex
MIT-Konzen- tration Q _a (ppm)	IPBC-Kon- zentration Q _b (ppm)	Gesamtkon- zentration MIT + IPBC Q _a + Q _b (ppm)	MIT (Gew%)	IPBC (Gew%)			Q _a /Q _A + Q _b /Q _E
0	10	10	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
5	7,5	12,5	40,0	60,0	0,03	0,75	0,78
10	7,5	17,5	57,1	42,9	0,07	0,75	0,82
25	5	30	83,3	16,7	0,17	0,50	0,67
50	5	55	90,9	9,1	0,33	0,50	0,83
75	4	79	94,9	5,1	0,50	0,40	0,90
100	2	102	98,0	2,0	0,67	0,20	0,87
150	0	150	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 3

30 [0039] Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus von MIT und IPBC gegenüber dem Mikroorganismus Candida valida aufgezeigt.

[0040] Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 96 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

35 [0041] Aus der nachfolgenden Tabelle V sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 75 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 2,5 ppm.

Tabelle V

45

40

55

MHK-Werte bezüglich Candida valida bei einer Inkubationszeit von 96 h													
Konzentration MIT (ppm)				K	onzen	tration II	PBC (ppm)					
	7,5	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0		
300	-	-	-	-		-	-	-	-	-	F		
250	-	.	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
200	-	-		-	-	-	-		-	-	١.		
150	-		.	-	-	-		-	-		-		
100	-		-	-	-	-		-	-	-	-		
75	-		-	١.	-	-			-	-	-		
50	-	-	-	-	.	-	-	+	+	+	+		
25	-	-	-		-	-		+	+	+	+		
15	-	-	-	.	-	+	+	+	+	+	+		
10			.		.	+	+	+	+	+	+		

Tabelle V (fortgesetzt)

MHK-Werte bezüglich Candida valida bei einer Inkubationszeit von 96 h												
Konzentration MIT (ppm)		Konzentration IPBC (ppm)										
	7,5	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0	
5	-	•	-	+	+	+	+	+	+	+	+	
0	-	- - - + + + + + + +										

[0042] Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle VI. Hiernach lag bei Candida valida der niedrigste Synergieindex (0,73) bei einem Gemisch aus 87,0 Gew% MIT und 13 Gew% IPBC sowie auch bei einem Gemisch aus 96,2 Gew% MIT und 3,8 Gew% IPBC.

Tabelle VI

	Be	erechnung des	Synergismus be	züglich Candida	valida bei einer	Inkubation	szeit von 9	96 h
	МН	(bei		Konzei	ntration	Q _e /Q _A	Q _b /Q _B	Synergieindex
20	MIT-Konzen- tration Q _a (ppm)	IPBC-Kon- zentration Q _b (ppm)	Gesamtkon- zentration MIT + IPBC Q _a + Q _b (ppm)	MIT (Gew%)	IPBC (Gew%)			Q _a /Q _A + Q _b /Q _B
25	0	2,5	2,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	10	2	12	83,3	16,7	0,13	0,80	0,93
	10	1,5	11,5	87,0	13,0	0,13	0,60	0,73
30	15	1,5	16,5	90,9	9,1	0,20	0,60	0,80
	25	1,5	26,5	94,3	5,7	0,33	0,60	0,93
	25	1,25	26,25	95,2	4,8	0,33	0,50	0,83
	25	1	26	96,2	3,8	0,33	0,40	0,73
35	75	0	75	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 4

40 [0043] Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus der beiden Wirkstoffe MIT und IPBC gegenüber dem Mikroorganismus Aspergillus niger aufgezeigt.

[0044] Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 96 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

45 [0045] Aus der nachfolgenden Tabelle VII sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 750 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 5 ppm.

Tabelle VII

50	

55

5

10

Konzentration MIT (ppm)				K	onzentr	ation	IPBC (p	pm)			
	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0
750	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-
500	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
250	-		-	+	+	+	+	+	+	+	+

Tabelle VII (fortgesetzt)

MHK-Werte bezüglich Aspergillus niger bei einer Inkubationszeit von 96 h													
Konzentration MIT (ppm)				K	onzentr	ation	PBC (p	pm)					
	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0		
100	•	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
50	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	4		
40	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	4		
30	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	→		
20	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	₁		
15	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	4		
10	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	4		
7,5	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
5	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	→		
0		+	+	+	+	+	+	+	+	+	₊		

[0046] Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle VIII. Hiernach lag bei Aspergillus niger der niedrigste Synergieindex (0,63) bei einem Gemisch aus 97,6 Gew% MIT und 2,4 Gew% IPBC.

Tabelle VIII

	Ber	echnung des Sy	nergieindex be	züglich Aspergill	glich Aspergillus niger bei einer Inkubationszeit von 96 h						
30	МН	(bei		Konzei	ntration	Q _a /Q _A	Q _b /Q _B	Synergieindex			
35	MIT-Konzen- tration Q _a (ppm)	IPBC-Kon- zentration Q _b (ppm)	Gesamtkon- zentration MIT + IPBC Q _a + Q _b (ppm)	MIT (Gew%)	IPBC (Gew%)			Q _e /Q _A + Q _b /Q _B			
	0	5	5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00			
	100	2,5	102,5	97,6	2,4	0,13	0,50	0,63			
40	250	2,5	252,5	99,0	1,0	0,33	0,50	0,83			
40	250	2	252	99,2	8,0	0,33	0,40	0,73			
	500	1,5	501,5	99,7	0,3	0,67	0,30	0,97			
	500	1,25	501,25	99,8	0,2	0,67	0,25	0,92			
45	500	1	501	99,8	0,2	0,67	0,20	0,87			
	750	0	750	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00			

Beispiel 5

5

10

15

20

25

[0047] Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus der beiden Wirkstoffe MIT und IPBC gegenüber dem Mikroorganismus Penicillium funiculosum aufgezeigt.

[0048] Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

[0049] Aus der nachfolgenden Tabelle IX sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 200 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 1,5 ppm.

Tabelle IX

MHK-Werte bezü	glich	glich Penicillium funiculosum bei einer Inkubationszeit von 72 h												
Konzentration MIT (ppm)				ĸ	onzentr	ation	IPBC (p	pm)						
	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0			
200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+			
100	. * <u>*</u> *	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+			
75		-		-	•	-	-	-	+	+	+			
50	•	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+			
40	•	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+			
30	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+			
20		-	-	-	-	+	+	+	+	+	+			
15		-	-	-	-	+	+	+	+	+	+			
10		- 1	-	-	-	+	+	+	+	+	+			
5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+			
0	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+			

[0050] Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle X. Hiernach lag bei Penicillium funiculosum der niedrigste Synergieindex (0,71) bei einem Gemisch aus 99,3 Gew% MIT und 0,7 Gew% IPBC.

Tabelle X

	Berech	nung des Syne	rgieindex bezüg	rüglich Penicillium funiculosum bei einer Inkubationszeit von 72 h								
35	МН	(bei		Konzei	ntration	Q _e /Q _A	Q _b /Q _B	Synergieindex				
40	MIT-Konzen- tration Q _a (ppm)	IPBC-Kon- zentration Q _b (ppm)	Gesamtkon- zentration MIT + IPBC Q _a + Q _b (ppm)	MIT (Gew%)	IPBC (Gew%)			Q _e /Q _A + Q _b /Q _B				
	0	1,5	1,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00				
	10	1,25	11,25	88,9	11,1	0,05	0,83	0,88				
45	15	1,25	16,25	92,3	7,7	0,08	0,83	0,91				
	20	1,25	21,25	94,1	5,9	0,10	0,83	0,93				
	30	1	31	96,8	3,2	0,15	0,67	0,82				
	40	1	41	97,6	2,4	0,20	0,67	0,87				
50	50	1	51	98,0	2,0	0,25	0,67	0,92				
	75	0,75	75,75	99,0	1,0	0,38	0,50	0,88				
	75	0,5	75,5	99,3	0,7	0,38	0,33	0,71				
55	150	0,25	150,25	99,8	0,2	0,75	0,17	0,92				
	200	0	200	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00				

5

10

15

20

25



Beispiel 6

35

[0051] Beispiel 5 wurde wiederholt mit der Änderung, daß die Inkubationszeit statt 72 h nun 96 h betrug.

[0052] Aus der nachfolgenden Tabelle XI sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich.

Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 200 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 1,5 ppm.

Tabelle XI

	MHK-Werte bezüglich Penicillium funiculosum bei einer Inkubationszeit von 96 h											
10	Konzentration MIT (ppm)	Konzentration IPBC (ppm)										
		5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0
	200	•	-	-	-	-	•	-	-	-	-	-
15	150	-	-	-	-	-		-	-	-	+	+
	100	-	-	-	-	•	-	-	-	+	+	+
	75	•	-	-	-	-		-	-	+	+	+
	, 50	•	-	-	-	-		+	+	+	+	+
20	40	•	-	-	-	-		+	+	+	+	+
	30	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	20	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
25	15		-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	10	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
30	0	•	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+

[0053] Beim gleichzeitigen Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XII. Hiernach lag bei Penicillium funiculosum der niedrigste Synergieindex (0,71) bei einem Gemisch aus 99,3 Gew% MIT und 0,7 Gew% IPBC.

Tabelle XII

	Berechnung des Synergieindex bezüglich Penicillium funiculosum bei einer Inkubationszeit von 96 h									
40	MHK bei		Konzentration			Q _e /Q _A	Q _b /Q _B	Synergie- index		
45	MIT-Konzen- tration Q _a (ppm)	IPBC-Kon- zen-tration Q _b (ppm)	Gesamt-kon- zen-tration MIT + IPBC Q _a + Q _b (ppm)	MIT (Gew%)	IPBC (Gew%)			Q _a /Q _A + Q _b /Q _B		
	0	1,5	1,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00		
	40	1	41	97,6	2,4	0,20	0,67	0,87		
50	50	1	51	98,0	2,0	0,25	0,67	0,92		
	75	0,75	75,75	99,0	1,0	0,38	0,50	0,88		
	75	0,5	75,5	99,3	0,7	0,38	0,33	0,71		
55	150	0,25	150,25	99,8	0,2	0,75	0,17	0,92		
	200	0	200	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00		

Patentansprüche

5

15

- Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden k\u00f6nnen, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Biozidzusammensetzung als einen weiteren bioziden Wirkstoff 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat enth\u00e4lt.
- Biozidzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat im Gewichtsverhältnis von (100-1):(1-50) enthält.
- Biozidzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat im Gewichtsverhältnis von (15-1):(1-8) enthält.
 - 4. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat in einer Gesamtkonzentration von 1 bis 20 Gew%, bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, enthält.
 - 5. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein polares und/oder ein unpolares flüssiges Medium enthält.
- 6. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als polares flüssiges Medium Wasser, einen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Glykol, einen Glykolether, einen Glykolester, ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-Dimethylformamid, 2,2,4-Trimethylpentandiolmonoisobutyrat oder ein Gemisch aus solchen Stoffen enthält.
- 25 7. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das polare flüssige Medium Wasser ist und die Zusammensetzung einen pH-Wert von 6 bis 8 aufweist.
 - 8. Verwendung einer Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Bekämpfung von schädlichen Mikroorganismen.

35

30

40

45

50



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 98 11 5723

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit der maßgeblichen Teile	Angabe, soweit erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 5 190 944 A (HSU JEMII * Ansprüche 1,3-7 * * Spalte 2, Zeile 54 - Ze * Spalte 3, Zeile 15 - Ze * Tabelle 10 *	eile 62 *	1-8	A01N47/12 //(A01N47/12, 43:80)
		·		
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vor	1iegende Recherchenbericht wurde für alle	Patentansprüche erstellt		
	Recherchenori DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche	Noo	Profer
X: von t Y: von t ande	JEN HAAG JEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE Desonderer Bedeutung allein betrachtet Desonderer Bedeutung in Verbindung mit einer ren Veröffentlichung derseiben Kategorie notoglischer Hintergrund	E : älteres Patentdok nach dem Anmek D : in der Anmeklung L : aus anderen Grür	runde liegende T ument, das jedoc ledatum veröffen angeführtes Dol iden angeführtes	tlicht worden ist rument

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 98 11 5723

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-03-1999

US 5190944 A		Mitglied(er) der Patentfamilie		
	02-03-1993	US US AT AU CA DE EP ES FI JP KR PT US US	06-03-199 21-07-199 21-06-199 15-02-199 21-05-199 28-06-199 09-03-199 31-08-199 01-05-199 04-09-199 22-10-199 25-04-199 11-01-199 05-02-199 21-09-199	
AT AU AU CA DE DE EP ES FI JP JP KR PT US	US US AT AU CA DE EP ES FI JP JP KR PT US US			

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82



WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGEN Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

A01N 47/12 // (A01N 47/12, 43:80)

A1

WO 00/10393 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

2. März 2000 (02.03.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/06056

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 1999 (18.08.99)

(30) Prioritätsdaten:

98115723.3

20. August 1998 (20.08.98)

EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THOR CHEMIE GMBH [DE/DE]; Landwehrstrasse 1, D-67346 Speyer (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANTONI-ZIMMERMANN, Dagmar [DE/DE]; Christian-Eberle-Strasse 2a, D-67346 Speyer (DE). BAUM, Rüdiger [DE/DE]; Goethestrasse 29, D-68753 Waghäusel (DE). WUNDER, Thomas [DE/DE]; Böhläckerstrasse 15, D-67435 Neustadt/Weinstrasse (DE). SCHMIDT, Hans-Jürgen [DE/DE]; Draisstrasse 35b, D-67346 Speyer (DE).

(74) Anwälte: DIEHL, Hermann, O., Th. usw.; Augustenstrasse 46, D-80333 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SYMERGISTIC BIOCIDE COMPOSITION

(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE BIOZIDZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract

The invention relates to a biocide composition which can be added to substances susceptible to infestation by harmful microorganisms. Said composition contains 2-methylisothiazolin-3-one as biocidal active ingredient and is characterized by the fact that it contains 3-jodo-2-propinyl-N-butylcarbamate as further biocidal active ingredient. In comparison with its individual constituents the composition provided for by the invention presents a synergistic biocidal action.

(57) Zusammenfassung

Angegeben wird eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff. Die Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren bioziden Wirkstoff 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat enthält. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist im Vergleich zu ihren Einzelkomponenten eine synergistische biozide Wirkung auf.

WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

A01N 47/12 // (A01N 47/12, 43:80)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/10393

A1

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

2. März 2000 (02.03.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/06056

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 1999 (18.08.99)

(30) Prioritätsdaten:

98115723.3

20. August 1998 (20.08.98)

EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THOR CHEMIE GMBH [DE/DE]; Landwehrstrasse 1, D-67346 Speyer (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANTONI-ZIMMERMANN, Dagmar [DE/DE]; Christian-Eberle-Strasse 2a, D-67346 Speyer (DE). BAUM, Rüdiger [DE/DE]; Goethestrasse 29, D-68753 Waghäusel (DE). WUNDER, Thomas [DE/DE]; Böhläckerstrasse 15, D-67435 Neustadt/Weinstrasse (DE). SCHMIDT, Hans-Jürgen [DE/DE]; Draisstrasse 35b, D-67346 Speyer (DE).

(74) Anwälte: DIEHL, Hermann, O., Th. usw.; Augustenstrasse 46, D-80333 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SYNERGISTIC BIOCIDE COMPOSITION

(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE BIOZIDZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract

The invention relates to a biocide composition which can be added to substances susceptible to infestation by harmful microorganisms. Said composition contains 2-methylisothiazolin-3-one as biocidal active ingredient and is characterized by the fact that it contains 3-iodo-2-propinyl-N-butylcarbamate as further biocidal active ingredient. In comparison with its individual constituents the composition provided for by the invention presents a synergistic biocidal action.

(57) Zusammenfassung

Angegeben wird eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff. Die Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren bioziden Wirkstoff 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat enthält. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist im Vergleich zu ihren Einzelkomponenten eine synergistische biozide Wirkung auf.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
	AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
	AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
	AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
	ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
	BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
	BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
l	BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
l	BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
	BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ı	BJ	Benin	1E	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
١	BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
١	BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
l	CA	Kanada	ΙT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
ı	CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UΖ	Usbekistan
ì	CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
١	CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
١	CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
١	CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
ļ	CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
١	CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
ı	CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
١	DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
l	DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
1	EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
н								

WO 00/10393 PCT/EP99/06056

Synergistische Biozidzusammensetzung

5

20

25

30

35

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können. Insbesondere richtet sich die Erfindung auf eine Biozidzusammensetzung mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff.

Biozide Mittel werden in vielen Bereichen eingesetzt, beispielsweise zur Bekämpfung von schädlichen Bakterien, Pilzen
oder Algen. Es ist seit langem bekannt, in solchen Zusammensetzungen 4-Isothiazolin-3-one (die auch als 3-Isothiazolone
bezeichnet werden) einzusetzen, da sich unter diesen sehr
wirksame biozide Verbindungen befinden.

Eine dieser Verbindungen ist 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3on. Sie weist zwar eine gute biozide Wirkung auf, hat aber
bei ihrer praktischen Handhabung verschiedene Nachteile.
Beispielsweise löst die Verbindung bei Personen, die damit
umgehen, häufig Allergien aus. Auch bestehen in manchen
Ländern gesetzliche Beschränkungen für den AOX-Wert, d. h. es
darf im Wasser eine bestimmte Konzentration von an Aktivkohle
adsorbierbaren organischen Chlor-, Brom- und Iodverbindungen
nicht überschritten werden. Dies verhindert dann den Einsatz
von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on im gewünschten Umfang.
Ferner ist die Stabilität dieser Verbindung unter bestimmten
Bedingungen, z.B. bei hohen pH-Werten oder in Anwesenheit von
Nucleophilen oder Reduktionsmitteln, nicht ausreichend.

Ein weiteres bekanntes Isothiazolin-3-on mit biozider Wirkung ist 2-Methylisothiazolin-3-on. Die Verbindung vermeidet zwar verschiedene Nachteile von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, beispielsweise das hohe Allergierisiko, hat aber eine wesentlich geringere biozide Wirkung. Ein einfacher Austausch von

PCT/EP99/06056 WO 00/10393 2

5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on durch 2-Methylisothiazolin-3-on ist daher nicht möglich.

Es ist auch schon bekannt, eine Kombination aus verschiedenen Isothiazolin-3-onen zu benutzen. Beispielsweise ist in der EP 0676140 Al eine synergistische biozide Zusammensetzung beschrieben, die 2-Methylisothiazolin-3-on (2-Methyl-3-isothiazolon) und 2-n-Octylisothiazolin-3-on (2-n-Octyl-3-isothiazolon) enthält.

10

15

20

25

30

35

5

In der JP 01224306 (Chemical Abstracts, Band 112, Nr. 11, 12. März 1990, Referat Nr. 93924) ist eine Biozidzusammensetzung angegeben, die 2-Methylisothiazolin-3-on, aus 1.2-Benzisothiazolin-3-on und 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on besteht.

sind synergistische Biozidzusammender US 5328926 setzungen die Kombinationen aus 1.2bekannt, Iodpropargylverbindung Benzisothiazolin-3-on und einer (Iodpropinylverbindung) sind. Als eine solche Verbindung ist beispielsweise 3-Iodpropargyl-N-butylcarbamat genannt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Biozidzusammensetzung anzugeben, die dadurch verbessert ist, daß ihre Komponenten synergistisch zusammenwirken und deshalb beim gleichzeitigen Einsatz in geringeren Konzentrationen verwendet werden können, verglichen mit den Konzentrationen im Falle der Einzelkomponenten. So sollen der Mensch und die Umwelt weniger belastet sowie die Kosten der Bekämpfung schädlicher Mikroorganismen gesenkt werden.

Diese Aufgabe löst die Erfindung durch eine Biozidzusammensetzung mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als einen weiteren bioziden Wirkstoff 3-Iod-2-propinyl-Nbutylcarbamat enthält.

5

10

15

20

30

35

PCT/EP99/06056 WO 00/10393

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung hat den Vorteil, daß sie bisher in der Praxis benutzte, aber mit Nachteilen bezüglich Gesundheit und Umwelt behaftete Wirkstoffe, z. B. das 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, ersetzen kann.

Ferner können die erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzungen bei Bedarf nur mit Wasser als flüssigem Medium hergestellt werden. Dabei ist der Zusatz von Emulgatoren, organischen Lösungsmitteln und/oder Stabilisatoren nicht nötig.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung enthält das 2-Medas 3-Iod-2-propinyl-Nthylisothiazolin-3-on und butylcarbamat normalerweise im Gewichtsverhältnis von (100-1):(1-50), vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von (15-1):(1-8), insbesondere im Gewichtsverhältnis von (4-1):(1-4).

In der Biozidzusammensetzung liegen das 2-Methylisothiazolinund das 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat in Gesamtkonzentration von vorzugsweise 0,5 bis 50 insbesondere von 1 bis 20 Gew%, besonders bevorzugt von 2,5 Gew%, jeweils bezogen auf die gesamte zusammensetzung, vor.

der erfindungsgemäßen 25 zweckmäßig, die Biozide Zusammensetzung in Kombination mit einem polaren unpolaren flüssigen Medium einzusetzen. Dabei kann dieses Medium beispielsweise in der Biozidzusammensetzung und/oder in dem zu konservierenden Stoff vorgegeben sein.

Bevorzugte polare flüssige Medien sind Wasser, ein aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethanol und Isopropanol, ein Glykol, z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol, ein Glykolether, z.B. Butylglykol und Butyldiglykol, ein Gly-2,2,4-Trimethylpenkolester, z.B. Butyldiglykolacetat,

WO 00/10393 PCT/EP99/06056

tandiolmonoisobutyrat, ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-Dimethylformamid oder ein Gemisch aus solchen Stoffen. Das polare flüssige Medium ist insbesondere Wasser, wobei die entsprechende Biozidzusammensetzung in ihrem pH-Wert vorzugsweise neutral, z.B. auf einen pH-Wert von 6 bis 8, eingestellt ist.

5

10

20

Als unpolare flüssige Medien dienen z. B. Aromaten, vorzugsweise Xylol und Toluol.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann auch gleichzeitig mit einem polaren und einem unpolaren flüssigen Medium kombiniert werden.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann zusätzlich einen oder mehrere weitere biozide Wirkstoffe enthalten, die in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet ausgewählt werden. Spezielle Beispiele für solche zusätzliche bioziden Wirkstoffe sind nachfolgend angegeben.

Benzylalkohol 2,4-Dichlorbenzylalkohol 2-Phenoxyethanol 2-Phenoxyethanolhemiformal Phenylethylalkohol 5 5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan Formaldehyd und Formaldehyd-Depotstoffe Dimethyloldimethylhydantoin Glyoxal Glutardialdehyd 10 Sorbinsäure Benzoesāure Salicylsäure p-Hydroxybenzoesäureester 15 Chloracetamid N-Methylolchloracetamid Phenole, wie p-Chlor-m-kresol und o-Phenylphenol N-Methylolharnstoff N, N'-Dimethylolharnstoff Benzylformal 20 4,4-Dimethyl-1,3-oxazolidin 1,3,5-Hexahydrotriazin Quartare Ammoniumverbindungen, wie N-Alkyl-N, N-dimethylbenzylammoniumchlorid und 25 Di-n-decyldimethylammoniumchlord Cetylpyridiniumchlorid Diguanidin Polybiguanid Chlorhexidin 30 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan 3,5-Dichlor-4-hydroxybenzaldehyd Ethylenglykolhemiformal Tetra-(hydroxymethyl)-phosphoniumsalze Dichlorophen 35 2,2-Dibrom-3-nitrilopropionsäureamid Methyl-N-benzimidazol-2-ylcarbamat

10

15

20

30

2-n-Octylisothiazolin-3-on
4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on
4,5-Trimethylen-2-methylisothiazolin-3-on
2,2'-Dithio-dibenzoesaure-di-N-methylamid
Benzisothiazolinonderivate
2-Thiocyanomethylthiobenzthiazol
C-Formale, wie
2-Hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propandiol
2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol
Umsetzungsprodukte von Allantoin

Beispiele für den Formaldehyd-Depotstoff sind N-Formale, wie

N,N'-Dimethylolharnstoff
N-Methylolharnstoff
Dimethyloldimethylhydantoin
N-Methylolchloracetamid
Umsetzungsprodukte von Allantoin

Glykolformale, wie Ethylenglykolformal Butyldiglykolformal Benzylformal

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung können weitere übliche Bestandteile enthalten, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Biozide als Zusatzstoffe bekannt sind. Es sind dies z.B. Verdickungsmittel, Entschäumer, Stoffe zur Einstellung des pH-Werts, Duftstoffe, Dispergierhilfsmittel und färbende Stoffe.

Das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat sind bekannte Stoffe. Das 2-Methylisothiazolin-3-on kann beispielsweise gemäß der US 5466818 hergestellt werden. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt läßt sich z.B.

35 durch Säulenchromatographie reinigen.

werden. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt läßt sich z.B. durch Säulenchromatographie reinigen.

Das 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat ist im Handel erhältlich, beispielsweise von der Fa. Troy Chemical Company unter den Handelsnamen Polyphase[®], Polyphase[®] AF-1 und Polyphase[®] NP-1, oder von der Firma Olin Corporation unter dem Handelsnamen Omacide[®] IPBC 100.

Bei der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung handelt es sich um ein System, bei dem die Kombination aus 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat synergistisch eine biozide Wirkung entfaltet, die größer ist als jene, die jede dieser Verbindungen allein aufweist.

15

20

25

30

5

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann auf sehr unterschiedlichen Gebieten eingesetzt werden. Sie eignet sich beispielsweise für den Einsatz in Anstrichmitteln, Putzen, Ligninsulfonaten, Kreideaufschlämmungen, Klebstoffen, Photochemikalien, caseinhaltigen Produkten, stärkehaltigen Produkten, Bitumenemulsionen, Tensidlösungen, Kraftstoffen, Reinigungsmitteln, kosmetischen Produkten, Wasserkreisläufen, Polymerdispersionen und Kühlschmierstoffen gegen den Befall durch beispielsweise Bakterien, filamentöse Pilze, Hefen und Algen.

Bei der praktischen Anwendung kann die Biozidzusammensetzung entweder als fertiges Gemisch oder durch getrennte Zugabe der Biozide und der übrigen Komponenten der Zusammensetzung in den zu konservierenden Stoff eingebracht werden.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Mit diesem Beispiel wird der Synergismus von Kombinationen aus 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat in der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung aufgezeigt.

5

10

15

Dazu wurden wäßrige Gemische mit unterschiedlichen Konzentrationen an 2-Methylisothiazolin-3-on (MIT) und 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat (IPBC) hergestellt und es wurde die Wirkung dieser Gemische auf Saccharomyces cerevisiae geprüft.

Die wäßrigen Gemische enthielten außer der Biozidkomponente und Wasser noch ein Nährmedium, nämlich eine Sabouraud-Maltose-Bouillon (Handelsprodukt "Merck Nr. 10393"). Die Zelldichte von Saccharomyces cerevisiae lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

- In der nachfolgenden Tabelle I sind die verwendeten Konzentrationen von MIT und IPBC angegeben. Ferner ist daraus ersichtlich, ob jeweils ein Wachstum des Mikroorganismus stattfand (Symbol "+") oder nicht (Symbol "-").
- Die Tabelle I zeigt somit auch die minimalen Hemmkonzentrationen (MHK). Hiernach ergibt sich beim Einsatz von MIT allein ein MHK-Wert von 150 ppm und beim Einsatz von IPBC allein ein MHK-Wert von 10 ppm. Dagegen sind die MHK-Werte von Gemischen aus MIT und IPBC deutlich niedriger, das heißt 30 MIT und IPBC wirken in ihrer Kombination synergistisch.

Tabelle I

MHK-Werte bezüglich Saccharomyces cerevisiae
bei einer Inkubationszeit von 72 h

5	Konzen- tration MIT				Konze	ntrat	ion I	PBC ((mgg)			
	(mqq)	15	12,5	10	7,5	5	4	3	2	1	0,5	0
	300	-	-	_		-	-	-	-	-	-	-
	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	. 100	-	-	-	-	-	-	-	_	+	+	+
	75	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	50	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	25	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	15	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	10	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	5	-	-	_	-	+	+	+	+	+	+	+
	0	-	-	_	+	+	+	+	+	+	+	+

Der auftretende Synergismus wird mittels der in der Tabelle II angegebenen Berechnung des Synergieindex zahlenmäßig dargestellt. Die Berechnung des Synergieindex erfolgt nach der Methode von F.C. Kull et al., Applied Microbiology, Bd. 9 (1961), S. 538. Hier wird der Synergieindex mit der folgenden Formel berechnet:

Synergie index SI = $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$.

Bei der Anwendung dieser Formel auf das hier geprüfte Biozidsystem haben die Größen in der Formel folgende Bedeutung:

- 20 Q_a = Konzentration von MIT im Biozidgemisch aus MIT und IPBC
 - QA = Konzentration von MIT als einziges Biozid

10

15

 $Q_{\rm b}=$ Konzentration von IPBC im Biozidgemisch aus MIT und IPBC

 $Q_{\rm B}$ = Konzentration von IPBC als einziges Biozid

Wenn der Synergieindex einen Wert von über 1 aufweist, bedeutet dies, daß ein Antagonismus vorliegt. Wenn der Synergieindex den Wert 1 annimmt, bedeutet dies, daß eine Addition der Wirkung der beiden Biozide gegeben ist. Wenn der Synergieindex einen Wert von unter 1 annimmt, bedeutet dies, daß ein Synergismus der beiden Biozide besteht.

Tabelle II

Berechnung des Synergieindex bezüglich Saccharomyces

cerevisiae bei einer Inkubationszeit von 72 h

MHK	bei		Konzentration			Q _b /Q _B	Synergie- index
MIT-	IPBC-	Gesamt-	MIT	IPBC			
Konzen-	Konzen-	konzen-	j				
tration	tration	tration		1	1		
		MIT + IPBC					
$Q_{\mathbf{a}}$	Qb	$Q_a + Q_b$					Q_a/Q_A+
(mgg)	(mgg)	(ppm)	(Gews)	(Gew%)			Q_{b}/Q_{B}
0	10	10	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
5	7,5	12,5	40,0	60,0	0,03	0,75	0,78
10	7,5	17,5	57,1	42,9	0,07	0,75	0,82
25	5	30	83,3	16,7	0,17	0,50	0,67
50	5	55	90,9	9,1	0,33	0,50	0,83
7 5	4	79	94,9	5,1	0,50	0,40	0,90
100	2	102	98,0	2,0	0,67	0,20	0,87
150	0	150	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Aus der Tabelle II ist ersichtlich, daß der optimale Synergismus, d.h. der niedrigste Synergieindex (0,67) eines MIT/IPBC-Gemisches, bei einem Gemisch aus 83.3 Gew% MIT und 16.7 Gew% IPBC liegt.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Änderung, daß die Inkubationszeit statt 72 h nun 96 h betrug.

10 Aus der nachfolgenden Tabelle III sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 150 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 10 ppm.

15

5

Tabelle III

MHK-Werte bezüglich Saccharomyces cerevisiae
bei einer Inkubationszeit von 96 h

Konzen- tration MIT				Konzei	ntrat	ion I	PBC ((ppm)			
(ppm)	15	12,5	10	7,5	5	4	3	2	1	0,5	0
300	-	-								-	
250	-	-	-	_	-	_	_	_	-	· -	_
200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	_
150	-	-	-	-	-	-	-	_	-	-	-
100	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
75	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
50	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
25	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
15	-	-	-		+	+	+	+	+	+	+
10	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
0	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+

20

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich

aus der Tabelle IV. Hiernach lag bei Saccharomyces cerevisiae der niedrigste Synergieindex (0,67) bei einem Gemisch aus 83,3 Gew% MIT und 16,7 Gew% IPBC.

5

Tabelle IV

Berechnung des Synergieindex bezüglich Saccharomyces
cerevisiae bei einer Inkubationszeit von 96 h

MHK	bei	Konzentration			Q_a/Q_A	Q _b /Q _B	Synergie- index
MIT-	IPBC-	Gesamt-	MIT	IPBC			
Konzen-	Konzen-	konzen-					
tration	tration	tration					
		MIT + IPBC				Ì	
$Q_{\mathbf{a}}$	Qb	$Q_a + Q_b$				'	Q_a/Q_A+
(ppm)	(magq)	(mgg)	(Gew%)	(Gew%)			Q _b /Q _B
0	10	10	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
5	7,5	12,5	40,0	60,0	0,03	0,75	0,78
10	7,5	17,5	57,1	42,9	0,07	0,75	0,82
25	5	30	83,3	16,7	0,17	0,50	0,67
50	5	55	90,9	9,1	0,33	0,50	0,83
75	4	79	94,9	5,1	0,50	0,40	0,90
. 100	2	102	98,0	2,0	0,67	0,20	0,87
150	0	150	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

±0

15

20

Beispiel 3

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus von MIT und IPBC gegenüber dem Mikroorganismus Candida valida aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 96 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle V sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 75 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 2,5 ppm.

5

<u>Tabelle V</u>

MHK-Werte bezüglich Candida valida
bei einer Inkubationszeit von 96 h

10

15

Konzen- tration MIT	Konzentration IPBC (ppm)										
(mqq)	7,5	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0
300	-	-	_	-	_	_	_	-	_		
250	-	-	-	-	-	-	_	_	_	-	-
200	-	~	-	-	-	-	-	_	_	_	_
150	-	-	~	-	-	-	-	_	_	-	_
100	-	-	-	-	-	-	_	-	_	_	-
75	-	-	_	-	-	-	-	-	_	_	-
50	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
25	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
15	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
10	-	-	-	-	-	+	+	. +	+	+	+
. 5	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
0	-	_	-	+	+	+	+	+	+	+	+

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle VI. Hiernach lag bei Candida valida der niedrigste Synergieindex (0,73) bei einem Gemisch aus 87,0 Gew% MIT und 13 Gew% IPBC sowie auch bei einem Gemisch aus 96,2 Gew% MIT und 3,8 Gew% IPBC.

Tabelle VI

Berechnung des Synergismus bezüglich Candida valida
bei einer Inkubationszeit von 96 h

MHK bei			1	ration	Qa/QA	Q _b /Q _B	Synergie- index	
	MIT- Konzen- tration	IPBC- Konzen- tration	Gesamt- konzen- tration MIT + IPBC	MIT	IPBC			
	Qa (ppm)	Q _D	Q _a + Q _b (ppm)	(Gew%)	(Gew%)			Q _a /Q _A + Q _b /Q _B
	0	2,5	2,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	10	2	12	83,3	16,7	0,13	0,80	0,93
	10	1,5	11,5	87,0	13,0	0,13	0,60	0,73
	15	1,5	16,5	90,9	9,1	0,20	0,60	0,80
	25	1,5	26,5	94,3	5,7	0,33	0,60	0,93
	25	1,25	26,25	95,2	4,8	0,33	0,50	0,83
	25	1	26	96,2	3,8	0,33	0,40	0,73
	75	1 0	75	1100.0	0.0	1.00	0.00	1,00

Beispiel 4

- Ahnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus der beiden Wirkstoffe MIT und IPBC gegenüber dem Mikroorganismus Aspergillus niger aufgezeigt.
- Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-15 Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 96 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.
- Aus der nachfolgenden Tabelle VII sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 750 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 5 ppm.

Tabelle VII

MHK-Werte bezüglich Aspergillus niger
bei einer Inkubationszeit von 96 h

	Konzen- tration MIT				Konze	entrat	ion :	IPBC (ppm)			
	(ppm)	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0
	750	_	-	-	-	-	_	_	-	-	-	-
	500	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	250	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
	100 ·	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	50	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	·· 40	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	30	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	20	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	15	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	10	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	7,5	-	+	. +	+	+	+	+	+	+	+	+
٠	5	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	0	_	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle VIII. Hiernach lag bei Aspergillus niger der niedrigste Synergieindex (0,63) bei einem Gemisch aus 97,6 Gew% MIT und 2,4 Gew% IPBC.

Tabelle VIII

Berechnung des Synergieindex bezüglich Aspergillus niger
bei einer Inkubationszeit von 96 h

MHK	bei		Konzent	ration	Q_a/Q_A	Q _b /Q _B	Synergie- index
MIT-	IPBC-	Gesamt-	MIT	IPBC			
Konzen-	Konzen-	konzen-					
tration	tration	tration	l				
ļ		MIT + IPBC		,			
Qa	. Op	Qa + Qb					$Q_{a}/Q_{A}+$
(mgq)	(magg)	(magg)	(Gew%)	(Gew%)			Q_{b}/Q_{B}
0	5	5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
100	2,5	102,5	97,6	2,4	0,13	0,50	0,63
250	2,5	252,5	99,0	1,0	0,33	0,50	0,83
250	2	252	99,2	0,8	0,33	0,40	0,73
500	1,5	501,5	99,7	0,3	0,67	0,30	0,97
500	1,25	501,25	99,8	0,2	0,67	0,25	0,92
500	1	501	99,8	0,2	0,67	0,20	0,87
750	0	750	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 5

- Ahnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus der beiden Wirkstoffe MIT und IPBC gegenüber dem Mikroorganismus Penicillium funiculosum aufgezeigt.
- Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-15 Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.
- Aus der nachfolgenden Tabelle IX sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 200 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 1,5 ppm.

Tabelle IX

MHK-Werte bezüglich Penicillium funiculosum
bei einer Inkubationszeit von 72 h

	Konzen- tration				Konze	entrat:	ion I	IPBC (ppm)			
	MIT											_
_	(mqq)	5	2,5	2	1,5	1,25_	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0
	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	100	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	75 ·	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	50	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	·· 4 0	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	30	-	_	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	20	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	15	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	10	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	0	1 -	_	_	_	+	+	+	+	+	+	+

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle X. Hiernach lag bei Penicillium funiculosum der niedrigste Synergieindex (0,71) bei einem Gemisch aus 99,3 Gew% MIT und 0,7 Gew% IPBC.

5

Tabelle X

Berechnung des Synergieindex bezüglich Penicillium funiculosum bei einer Inkubationszeit von 72 h

MHK	bei		ration	Q_a/Q_A	Q _b /Q _B	Synergie- index	
MIT-	IPBC-	Gesamt-	MIT	IPBC		1	
Konzen-	Konzen-	konzen-					
tration	tration	tration					
		MIT + IPBC					
$Q_{\mathbf{a}}$	Qp	$Q_a + Q_b$				į	Q_a/Q_A+
(ppm)	(ppm)	(maa)	(Gew%)	(Gewf)			$Q_{\rm b}/Q_{\rm B}$
0	1,5	1,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
10	1,25	11,25	88,9	11,1	0,05	0,83	0,88
15	1,25	16,25	92,3	7,7	0,08	0,83	0,91
20	1,25	21,25	94,1	5,9	0,10	0,83	0,93
30	1	31	96,8	3,2	0,15	0,67	0,82
40	1 1	41	97,6	2,4	0,20	0,67	0,87
50	1 1	51	98,0	2,0	0,25	0,67	0,92
75	0,75	75,75	99,0	1,0	0,38	0,50	0,88
75	0,5	75,5	99,3	0,7	0,38	0,33	0,71
150	0,25	150,25	99,8	0,2	0,75	0,17	0,92
200	0	200	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

15

Beispiel 6

Beispiel 5 wurde wiederholt mit der Änderung, daß die 10 Inkubationszeit statt 72 h nun 96 h betrug.

Aus der nachfolgenden Tabelle XI sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 200 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 1,5 ppm.

Tabelle XI

MHK-Werte bezüglich Penicillium funiculosum bei einer
Inkubationszeit von 96 h

Konzen- tration	Konzentration IPBC (ppm)											
MIT												
(ppm)	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0	
200	-	-	-	_	-	-	-	_	_			
150	-	-	-	-	-	-	_	_	-	+	+	
100	-	-	-	-	-	_	-	-	+	+	+	
75	-		-	-	-	-	-	-	+	+	+	
50	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	
40	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	
30 .	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	
20	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	
15	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	
10	-	-	-	_	+	+	+	+	+	+	+	
5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	
0	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	

Beim gleichzeitigen Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XII. Hiernach lag bei Penicillium funiculosum der niedrigste Synergieindex (0,71) bei einem Gemisch aus 99,3 Gew% MIT und 0,7 Gew% IPBC.

5

10

Tabelle XII

Berechnung des Synergieindex bezüglich Penicillium funiculosum bei einer Inkubationszeit von 96 h

MHK	bei		Konzenti	ration	Q_{a}/Q_{A}	Q _D /Q _B	Syner g ie- index
MIT-	IPBC-	Gesamt-	MIT	IPBC			
Konzen-	Konzen-	konzen-					
tration	tration	tration					
		MIT + IPBC					
$Q_{\mathbf{a}}$	Qb	Qa + Qb				·	$Q_{\mathbf{a}}/Q_{\mathbf{A}}+$
(ppm)	(maga)	(ppm)	(Gew%)	(Gew%)			Q _b /Q _B
0 .	1,5	1,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
40	1	41	97,6	2,4	0,20	0,67	0,87
50	1	51	98,0	2,0	0,25	0,67	0,92
7 5	0,75	75,75	99,0	1,0	0,38	0,50	0,88
75	0,5	75,5	99,3	0,7	0,38	0,33	0,71
150	0,25	150,25	99,8	0,2	0,75	0,17	0,92
200	0	200	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Patentansprüche

1. Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, 5 einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Biozidzusammensetzung als einen weiteren bioziden Wirkstoff 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat enthält.

10

2. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-Iod-2propinyl-N-butylcarbamat im Gewichtsverhältnis von (100-1):(1-50) enthält.

15

3. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-Iod-2propinyl-N-butylcarbamat im Gewichtsverhältnis von (15-1):(1-8) enthält.

20

25

- 4. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat in einer Gesamtkonzentration von 1 bis 20 Gew%, bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, enthält.
- 5. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein polares und/oder ein unpolares flüssiges Medium enthält.

30

35

6. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als polares flüssiges Medium Wasser,
einen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Glykol, einen Glykolether, einen Glykolester,
ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-

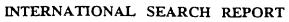
Dimethylformamid, 2,2,4-Trimethylpentandiolmonoisobutyrat oder ein Gemisch aus solchen Stoffen enthält.

- 7. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das polare flüssige Medium Wasser ist und
 die Zusammensetzung einen pH-Wert von 6 bis 8 aufweist.
- 8. Verwendung einer Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Bekämpfung von schädlichen Mikroor-ganismen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int tional Application No PCT/EP 99/06056

		PCI/EP 99,	06056
A CLASSIF	A01N47/12 /(A01N47/12,43:80)		
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classificat	tion and IPC	
B. FIELDS	8EARCHED		
Minimum do	cumentation searched (classification system followed by classification AO1N	n symbols)	
	•		
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	ich documents are included. In the fields se	arched
Bectronic da	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used	
Category *	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Classion of document, with indication, where appropriate, of the rele	MARTY TO SERVICE	Relevant to claim No.
			Harver was in the
X	US 5 190 944 A (HSU JEMIN C)		1-8
	2 March 1993 (1993-03-02) claims 1,3-7		
	column 2. line 54 - line 62		
	column 3, line 15 - line 30 table 10		
	·		
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
* Special ca	ategories of cited documents:	T later document published after the int	emational filing date
consid	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention	
i usud c		"X" document of particular relevance; the carnot be considered novel or carnot	t be considered to
i which	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified)	 Involve an inventive step when the degree document of particular relevance; the 	ocument is taken alone claimed invention
O docum	ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	cannot be considered to involve an it document is combined with one or m ments, such combination being obvious	ore other such docu-
P docum	ent published prior to the international filing date but from the priority date claimed	in the art. "a" document member of the same paters	·
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	
2	22 December 1999	11/01/2000	
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
1	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijewijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni,	Decorte, D	



Information on patent family members

Int int interior Application No PCT/EP 99/06056

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5190944	Α	02-03-1993	US	4906651 A	06-03-1990
			US	5132306 A	21-07-1992
			US	5322834 A	21-06-1994
			AT	117506 T	15-02-1995
			AU	623715 B	21-05-1992
			AU	4686789 A	28-06-1990
			CA	2004825 A	22-06-1990
			DE	6 892085 1 D	09-03-1995
			DE	6 8920851 T	31-08-1995
			EP	0375264 A	27-06-1990
			ES	2068906 T	01-05-1995
			FI	94208 B	28-04-1995
			JP	2221203 A	04-09-1990
			JP	2667026 B	22-10-1997
			KR	136102 B	25-04-1998
			MX	164395 B	11-08-1992
		•	PT	92654 A,B	29-06-1990
			US	5278178 A	11-01-1994
			US	4990525 A	05-02-1992
•			US	5246913 A	21-09-1993



In ationales Aktenzeiches
PCT/FP 99/06056

		(01/	EP 99/00056
A KLASSII IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N47/12 //(A01N47/12,43:80)		
Nach der Int	ternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	stfikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	ter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo AOIN	ie)	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchiert	en Gebiete talien
Während de	er Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evil. ve	riwendete Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Te	de Betr. Anapruch Nr.
X	US 5 190 944 A (HSU JEMIN C) 2. März 1993 (1993-03-02) Ansprüche 1,3-7 Spalte 2, Zeile 54 - Zeile 62 Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 30 Tabelle 10		1-8
		·	
Wett entire	tere Veröffentlichungen aind der Fontsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentife	m l e
"A" Veröffe aber n "E" ålteres Anmel "L" Veröffe sohen anden soll od ange "O" Veröffe eine B "P" Veröffe dem b Datum des	ntilchung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, dicht als besonders bedeutsam anzusehen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist. Technicht werden einer zu lassen, oder durch die das Veröffentlichtung selaum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichtung belegt werden ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) Technichtung, die sich auf eine mündliche Offenberung, ternatzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht mitlichtung, die vor dem internationalen Ammeldedatum, aber nach technichten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist. Absonitusses der Internationalen Recherche	oder dem Prioritätsdetam v Anneidung nicht kollidert, a Erfindung zugrundellegend Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besond kann allein aufgrund dieser erfinderischer Tätigkett ben "Y" Veröffentlichung von besond kann nicht als auf erfinderis werden, wenn die Veröffert Veröffentlichungen dieser ist diese Verbindung für einen "&" Veröffentlichung, die Mitglie	lerer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung cher Tätigkeit beruhend betrachtet Sichung mit einer oder mehreren anderen lategorie in Verbindung gebracht wird und Fachmann naheliegend ist
	2. Dezember 1999 Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	11/01/2000	
	Europäiaches Peternamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Fijswijk Tel. (431–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (451–70) 340–3018	Bevolmächtigter Bedienste Decorte. D	TOP T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

In donales Aktenzekthen
PCT/EP 99/06056

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5190944 A	02-03-1993	US	4906651 A	06-03-1990
		US	5132306 A	21-07-1992
		US	5322834 A	21-06-1994
		AT	117506 T	15-02-1995
		AU	623715 B	21-05-1992
		AU	4686789 A	28-06-1990
		CA	2004825 A	22-06-1990
		DE	68920851 D	09-03-1995
		DE	68920851 T	31-08-1995
		EP	0375264 A	27-06-1990
		ES	2068906 T	01-05-1995
		FI	94208 B	28-04-1995
		JP	2221203 A	04-09-1990
		JP	2667026 B	22-10-1997
		KR	136102 B	25-04-1998
		MX	164395 B	11-08-1992
		PT	92654 A,B	29-06-1990
		US	5278178 A	11-01-1994
		US	4990525 A	05-02-1992
	•	US	5246913 A	21-09-1993

PCT

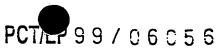
ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die

Vom Anmeldeamt auszufüllen					
PCT/EP 9 9 / 0 6 0 5	6				
Internationales Anmeldedatum	1 8 AUG 1999				
EUROPEAN PATENT OF POT INTERNATIONAL A Name des Anmeldeamts und "POT Inter	FFICE				

internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des	Name des Anmeldeamts u	ind "PCT International Application"							
Patentwesens behandelt wird.		ders oder Anwalts (falls gewünscht) 131/99 BT							
Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG									
Synergistische Biozidzusammensetzur	ng 								
Feld Nr. II ANMELDER									
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.) Diese Person ist gleichzeitig Erlinder									
THOR Chemie GmbH Landwehrstraße 1		Telefonnr.:							
D-67346 Speyer Bundesrepublik Deutschland		Telefaxnr.:							
buildest epublik bedesenfand		Fernschreibnr.:							
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Sta	at): DE							
		nur die Vereinigten die im Zusatzfeld Staaten von Amerika angegebenen Staaten							
Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER									
Name und Anschrift: (Familienname. Vorname: bei juristischen Po Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitahl und der Name in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat de Anmelders. sojem nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsit ANTONI-ZIMMERMANN, Dagmar Christian-Eberle-Straße 2a 67346 Speyer Bundesrepublik Deutschland	e des Staats anzugeben. Der s Sitzes oder Wohnsitzes des zes angegeben ist.)	Diese Person ist: nur Anmelder Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angabennichtnötig.)							
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (St	aat): DE							
Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmung der Vereinigten	gsstaaten mit Ausnahme Staaten von Amerika	nur die Vereinigten die im Zusatzfeld staaten von Amerika die im Zusatzfeld angegebenen Staaten							
X Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf	einem Fortsetzungsblatt ang	gegeben.							
Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTI									
Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, ur vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eig	m für den (die) Anmelder genschaft zu handeln als:	Anwalt gemeinsamer Vertreter							
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Nat DIEHL, Hermann O. Th. LEIDESCHER,	Telefonnr.: 089/17 86 36-0								
GLAESER, Joachim W. HILTL, Elmar		Telefaxnr.: 089/178 40 33/34							
Augustenstraße 46 D-80333 München / Deutschland		Fernschreibnr.:							
Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegebe	nn kein Anwalt oder gemein en ist.	samer Vertreter bestellt ist und statt dessen							

ortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER							
Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigefügt werden.							
Name und Anschrift: (Familienname. Vorname: bei juristischen Person Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sit Anmelders. sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes BAUM, Rüdiger Goethestraße 29 68753 Waghäusel Bundesrepublik Deutschland	nen vollständige amtliche s Staats anzugeben. Der tzes oder Wohnsitzes des angegeben ist.) Diese Person ist: nur Anmelder X Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt. so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)						
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat):						
Diese Person ist Anmelder alle Bestimmungsstaten alle Bestimmungsstaten der Vereinigten Staten	aaten mit Ausnahme aten von Amerika						
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname: bei juristischen Person Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name de in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des SAnmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes WUNDER, Thomas Böhläckerstraße 15 67435 Neustadt/Weinstraße Bundesrepublik Deutschland	onen vollständige amtliche es Staats anzugeben. Der itzes oder Wohnstres des angegeben ist.) Diese Person ist: nur Anmelder X Anmelder und Erfinder angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)						
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE						
	nur die Vereinigten die im Zusatzfeld angegebenen Staaten von Amerika die im Zusatzfeld angegebenen Staaten						
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname: bei juristischen Pers Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name ain diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzet SCHMIDT, Hans-Jürgen Draisstraße 35b 67346 Speyer Bundesrepublik Deutschland	Diese Person ist: Anmelder Anmelder Diese Person ist: Diese Person ist:						
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):						
Di	dia in Zuranfald						
une bestitie une bestities	Staaten von Amerika X Staaten von Amerika Staaten von Amerika angegebenen Staaten						
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Per Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitze	rsonen vollständige amtliche des Staats anzugeben. Der Sitzes oder Wohnsitzes des es angegeben ist.) Diese Person ist: nur Anmelder Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästche angekreuzt, so sind die nachstehende Angaben nicht nötig.)						
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):						
Diese Person ist Anmelder alle Bestimmung für folgende Staaten: alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmung	ssstaaten mit Ausnahme nur die Vereinigten die im Zusatzfeld Staaten von Amerika staaten von Amerika angegebenen Staate						
Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.							



Feld No	r. V	BE	ESTIMMUNG VON STAATEN							
			nmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenom	men ibi	te die	entsprechenden Kasichen ankreuzen: wenigsiens ein Kasichen				
nuß ange	kreuzt	wer	deni:							
Region	ales P	ate	ent		, c ·	MW Molecui CD Cuden C7 Considered				
\square	- AD ADIDO Decesio CII Chees CM Combin ME Marin IS Lucarbo MW Malayu SII Sudan SV Swasiland 1									
179	EA Eurasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidschan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik									
	Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des									
		Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist								
X	EP	Europäisches Patent: AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland.								
		ΙE	Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NI	. Nied	erlanc	le, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat.				
		de	r Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkon	nmens	und d	es PCT ist				
X	OA	0	API-Patent: BF Burking Faso BI Benin CF	Zentr	alafril	canische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire,				
		CI	M Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guine Tschad, TG Togo und ieder weitere Staat, der V	a-Biss	au, IV staat (IL Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart				
		ode	er ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der geput	ikteten L	inie ar	geben)				
Natior	nales		tent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Ve							
			banien	M		Lesotho				
			menien		LT	Litauen				
□ ⊠			sterreich	$\overline{\mathbf{Z}}$	LU	Luxemburg				
X			ustralien	図	LV	Lettland				
X			serbaidschan	X		Republik Moldau				
X			osnien-Herzegowina	X		Madagaskar				
X	BB		arbados	X		Die ehemalige jugoslawische Republik				
⊠ ⊠			ulgarien	للبيب		Mazedonien				
			rasilien	X	MN	Mongolei				
区 区			elarus	X		Malawi				
			anada	X		Mexiko				
X			anada d LI Schweiz und Liechtenstein	図		Norwegen				
X			Thina	X		Neuseeland				
X						Polen				
X			Cuba	<u>区</u>	PT	Portugal				
			schechische Republik	_	RO					
			Deutschland	X	RU	Russische Föderation				
X			Dänemark	X						
X			Estland	N N	SD	Sudan				
	ES		Spanien		SE	Schweden				
X	FI		innland	⊠ ⊠	SG	Singapur Slowenien				
	GE	_	Vereinigtes Königreich	X	SI					
	-		Grenada -	X	SK					
			Georgien	X)	SL	Sierra Leone				
			Ghana	X	TJ	Tadschikistan				
			Gambia	N N		Turkmenistan				
X			Kroatien	X	TR					
□ □ □			Ungam	X	TT					
			Indonesien	X	UA					
			Israel	X	UC					
		1	Indien	X	US					
	IS		Island							
X] JF		Japan	X		Usbekistan				
	K	E	Kenia	X	V	Vietnam				
] K	G	Kirgisistan	区	Y	•				
] K	P	Demokratische Volksrepublik Korea	X		N Simbabwe				
				Kā	stche	n für die Bestimmung von Staaten (für die Zwecke eines				
X) K	R	Republik Korea	na	tional	en Patents), die dem PCT nach der Veröffentlichung				
X		Z	Kasachstan	die		ormblatts beigetreten sind:				
N K		.C	Saint Lucia							
		.K	Sri Lanka							
	_	.R	Liberia		١					
				ch zu	den o	ben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach				

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

Contraction of the sem Antragsformular

						101/21	
eld Nr. VI	PRIORITÄTS	ANSPRUC	Н		Weitere	Prioritätsansprüche sind	im Zusatzfeld angegeben.
Anmeldedatum Aktenzeichen						lst die frühere Anmeldu	•
der früherer (Tag/Mo	n Anmeldung onat/Jahr)	der trüher	en Anmeldung	nationale Ai Sta		regionale Anmeldung:* regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
eile(1) 20. Augu (20/08/1		98115	723.3			EP	
Zeile(2)							
Zeile (3)							
bezeicht dem An	nt eingereicht word	meldung(en) den ist(sind).	das für die Zwec	ke dieser internation	ationalen A	nmeldung Anmeldeamt ist) nmeldung Anmeldeamt ist) lem Zusarrfeld mindestens ei	ie frühere Anmeldung(en) bei in Staat angegeben werden, der Anmeldung eingereicht wurde.
Feld Nr. VII	INTERNAT	IONALER	ECHERCHEN	BEHÖRDE			
Wahl der inter (falls zwei ode hehörden für d	rnationalen Recher er mehr als zwei it ie Ausführung der geben Sie die von li	chenbehörde nternationale internationale	(ISA) An Recherchen- frei Recherche be	trag auf Nutzi there Recherche antragt oder von	(falls eine fr ihr durchgef	ühere Recherche bei der inte ührt worden ist):	nerche: Bezugnahme auf diese inationalen Recherchenbehörde
der Zweibuchsi	aben-Code kann be	nutzt werden):	Da	itum (Tag/Mor		Aktenzeichen	Staat (oder regionales Amt)
ISA /				22. März	1999	98115723.3	EPA
Feld Nr. VI	II KONTROL	LISTE: EI	NREICHUNG			·	
Diese interna	ationale Anmeldi Anzahl von Blä	ung enthält ittern:	Dieser internat				reuzten Unterlagen bei:
Antrag	:	4	2. Gesond				
Beschreibun		20				nt: Aktenzeichen (falls v	orhanden):
Sequenzprot	okollteil) :		_				,
Ansprüche : 2 4. Begründung für das Fehlen einer Unterschrift 5. Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch							
folgende Zeilennummer gekennzeichnet:							
Zeichnungen : 6. Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:							
Sequenzpro der Beschre							inderem biologischen Material
8. Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form							
Blattzahl insgesamt : 27 9. 🗵 Sonstige (einzeln aufführen): Scheck über EURO 2440,00							
mit der Zusa veröffentlicht	ler Zeichnungen, immenfassung werden soll (Nr.)	<u>:</u>		Sprache, in der internationale A eingereicht wird	nmeldung	deutsch	
Feld Nr. D	UNTERSCI	IRIFT DES	ANMELDER	S ODER DES	ANWAL	rs /	fish disa sisht sindauti
aus dem A	ieder unterzeichne ntrag ergibt, in w chen, den	eicher Eige.	nschalt die Per	Interschrift zu son unterzeich	wiederholen net.		ofern-sich dies nicht eindeutig
				Euro	D päische	r Ælmar Hiltl r Patentvertret No. 23	cer
			· · · · · ·				
internat	des tatsächlicher ionalen Anmeldi	ing:	dieser	n Anmeldean		(1 8. 08. 99)	2. Zeichnunger einge-
fristgen	rtes Eingangsdat echt eingeganger vollständigung d	ner Unterlag	gen oder Zeichr	ungen			gangen:
	des fristgerechter stellungen nach .)	·		geganger
	tionale Recherch wei oder mehr zu		d): ISA	<i>!</i>	6.	Übermittlung des Reche Zahlung der Recherche	erchenexemplars bis zur ngebühr aufgeschoben
Datum d	es Eingangs des	Aktenexen		nternationalen	Būro ausz	ufüllen	

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES siehe Mitteilung über die Übermittlung des intel							
Le A 33 252	VORGEHEN zutreffend, nachsteher		Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit Inder Punkt 5					
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeld	edatum	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)					
PCT/EP 99/06045	(Tag/Monat/Jahr) 18/08/1999		29/08/1998					
Anmelder								
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT								
	- · ·							
Dieser internationale Recherchenbericht wurd	le von der Internationaler	Recherchenbehörde e	rstellt und wird dem Anmelder gemäß					
Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int			·					
Discourieste and Decharation to the control of the	Ot incorporate 3	Diättor						
Dieser internationale Recherchenbericht umfa X Darüber hinaus liegt ihm jew	-	Blätter. sem Bericht genannten	Unterlagen zum Stand der Technik bei.					
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	<u> </u>						
Grundlage des Berichts								
A. Hinsichtlich der Sprache ist die inter durchgeführt worden, in der sie eing								
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))		iner bei der Behörde eir	ngereichten Übersetzung der internationalen					
			Aminosäuresequenz ist die internationale					
Recherche auf der Grundlage des S in der internationalen Anmel								
zusammen mit der internation	•		gereicht worden ist.					
bei der Behörde nachträglich	h in schriftlicher Form ein	gereicht worden ist.						
bei der Behörde nachträglich	h in computerlesbarer Fo	rm eingereicht worden i	st.					
Die Erklärung, daß das nach internationalen Anmeldung i	nträglich eingereichte sch im Anmeldezeitpunkt hina	riftliche Sequenzprotok ausgeht, wurde vorgeleg	oll nicht über den Offenbarungsgehalt der gt.					
Die Erklärung, daß die in co wurde vorgelegt.	Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,							
2. Bestimmte Ansprüche hal	oen sich als nicht reche	rchierbar erwiesen (si	ehe Feld I).					
3. Mangelnde Einheitlichkeit	der Erfindung (siehe Fe	eld II).						
Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfin	duna							
wird der vom Anmelder eing	•	niat.						
wurde der Wortlaut von der		_						
Hinsichtlich der Zusammenfassung								
wird der vom Anmelder eing	•	-						
wurde der Wortlaut nach Re	innerhalb eines Monats		ng von der Behörde festgesetzt. Der bsendung dieses internationalen					
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen i	•	sung zu veröffentlichen:	Abb. Nr					
wie vom Anmelder vorgesch	nlagen		X keine der Abb.					
weil der Anmelder selbst ke	ine Abbildung vorgeschla	igen hat.						
weil diese Abbildung die Erf	findung besser kennzeich	net.						

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
EP 99/06045

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N25/00 A01N47/22 //(A01N4

//(A01N47/22,65:00,61:00,47:34,25:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektrønische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
Y	EP 0 384 251 A (BAYER AG) 29. August 1990 (1990-08-29) Seite 2, Zeile 42 -Seite 3, Zeile 2 Seite 3, Zeile 10 - Zeile 11 Seite 4, Zeile 6 - Zeile 20 Seite 4, Zeile 34 - Zeile 38	1-3	
Y	CH 269 097 A (DR.R.MAAG) 30. Juni 1950 (1950-06-30) Seite 2, Spalte 1, Zeile 19 -Spalte 2, Zeile 69 Beispiel 1	1-3	
Υ	FR 2 050 908 A (ESCOUBET PIERRE) 2. April 1971 (1971-04-02) Seite 2, Zeile 3 -Seite 3, Zeile 2 Seite 3, Zeile 13 - Zeile 24	1-3	

χ Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden "Y soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
 dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer T\u00e4tigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11/01/2000

17. Dezember 1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation	nales Aktenzeichen	
E	P 99/06045	

	ung) ALS WESENTLICH ANGESCHENE UNTERLAGEN	
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Υ	EP 0 045 280 A (SIPURO AG) 3. Februar 1982 (1982-02-03) Seite 13, Zeile 21 -Seite 14, Zeile 8	1-3
Y	DE 36 12 161 A (BAYER AG) 15. Oktober 1987 (1987-10-15) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 5 Spalte 4, Zeile 18 - Zeile 26 Beispiel 1	1-3
(DE 41 11 389 A (BAYER AG) 15. Oktober 1992 (1992-10-15) Seite 2, Zeile 57 -Seite 3, Zeile 12	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No EP 99/06045

	document earch report		Publication date		ent family ember(s)		Publication date
EP 03	84251	Α	29-08-1990	DE	3905793	Α	30-08-1990
CH 26	9097	Α		NONE			
FR 20	50908	Α	02-04-1971	NONE			
EP 00	45280	A	03-02-1982	AT AU WO DK NO	12446 7411381 8200237 131482 820962	A A A	15-04-1985 16-02-1982 04-02-1982 23-03-1982 23-03-1982
DE 36	12161	A	15-10-1987	AU AU DK EP FI NO NZ PT	597639 7146787 185187 0248991 871560 871304 219912 84617	A A A A	07-06-1990 15-10-1987 12-10-1987 16-12-1987 12-10-1987 12-10-1987 24-02-1989 01-05-1987
DE 41	11389	Α	15-10-1992	NONE			
						·	

Translation of amendment of claim 1 as filed with WIPO on March 1, 2000

DIEHL · GLAESER HILTL & PARTNER

Patentanwälte · Augustenstrasse 46 · D - 80333 München

World Intellectual Property Organization Case postale 18

CH-1211 Geneva 20 Schweiz

GLAESER · HI GESELLSCHAFT BÜRGERLICHEN RECHTS

Joachim W. Glaeser · Diplom-Ingenieur* Dr. Elmar Hiltl · Diplom-Chemiker Patentanwälte · European Patent Attorneys München · Hamburg*

in advance per Fax

March 1, 2000

Applicant

: Thor Chemie GmbH

Case

: PCT-Application PCT/EP99/06056

Country

: PCT

Our reference : 46131/99

HI/BT

In reply to the International Search Report of December 22, 1999 transmitted by the European Patent Office.

By the enclosure there are filed herewith new claims 1 to 8 according to Article 19 PCT, which should become the basis for the further proceedings.

New claim 1 differs from original claim 1 by the incorporation of a disclaimer according to which there are excluded from the claimed biocide compositions those compositions which contain 5-chloro-2-methylisothiazolin-3-one. This amendment is made in view of US-Patent 5190944 cited in the International Search Report.

New claims 2 to 8 are unchanged, compared with the original version.

Dr. Elmar Hiltl European Patent Attorney No. 23

> **Enclosure** New claims 1 to 8, 3-fold

Kanzlei · Office: München

Telefon · Telephone

(089) 17 86 36-0

Telefax · Facsimile (089) 1 78 40 33 (089) 1 78 40 34

EMAIL-Adresse: info@diehl.ccn.de Anschrift · Address Augustenstrasse 46 D - 80333 München Postanschrift · Mailing address P.O. Box 34 01 15 D - 80098 München

U:\BENUTZER\BT\46131E1.DOC

09/509932 527 Rec d PCTITTO 03 APR 2000

10

15

25

Claims

- 1. Biocide composition as an additive to substances susceptible to infestation by harmful organisms, containing 2-methylisothiazolin-3-one as a biocidal agent, characterized in that the biocide composition contains 3-iodo-2-propynyl-N-butylcarbamate as a further biocidal agent.
- 2. Biocide composition according to claim 1, characterized in that it contains 2-methylisothiazolin-3-one and 3-iodo-2-propynyl-N-butylcarbamate in a weight ratio of (100-1): (1-50).
- 3. Biocide composition according to claim 2, characterized in that it contains 2-methylisothiazolin-3-one and 3-iodo-2-propynyl-N-butylcarbamate in a weight ratio of (15-1): (1-8).
- 4. Biocide composition according to any one of claims 1 through 3, characterized in that it contains 2-methylisothiazolin-3-one and 3-iodo-2-propynyl-N-butylcarbamate in a total concentration of 1 to 20% by weight, based on the total biocide composition.
- 5. Biocide composition according to any one of claims 1 through 4, characterized in that it contains a polar and/or a nonpolar liquid medium.
 - 6. Biocide composition according to claim 5, characterized in that it contains as polar liquid medium water, an aliphatic alcohol having 1 to 4 carbon atoms, a glycol, a glycol ether, a glycol ester, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, N,N-dimethylformamide, 2,2,4-trimethylpentanediolmonoisobutyrate, or a mixture of such substances.
- 7. Biocide composition according to claim 6, characterized in that the polar liquid medium is water and the composition has a pH value of 6 to 8.

8. Use of a biocide composition according to any one of claims 1 through 7 for combatting harmful microorganisms.

XP-002086210

1/1 - (C) WPI / DERWENT AN - 89-304342 ç21!

AP - JP880048192 880301; JP880048192 880301; ÇBased on J01224306!

PR - JP880048192 880301

TI - Antifungal compsn. for industrial use - contg. chloro-methyl-isothiazolinone, methyl-isothiazolin and benzo:isothiazolone

IW - ANTIFUNGAL COMPOSITION INDUSTRIAL CONTAIN CHLORO METHYL ISOTHIAZOLONE METHYL BENZO ISOTHIAZOLONE

PA - (UMEK-I) UMEKAWA O

PN - JP1224306 A 890907 DW8942 004pp

- JP7037362B B2 950426 DW9521 A01N43/80 004pp

ORD - 1989-09-07

IC - A01N43/80; D21H5/22; D21H21/04

FS - CPI

DC - D22 E13 F09 G02

AB - J01224306 Anti-fungal compsn. for industrial use, which comprises 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one, 2-methyl-4-isothiazolin-3-one and 1,2-benzoisothiazolon-3-one as active ingredients. The active ingredients are dissolved in an organic solvent in a concn. of 0.5 to 30 wt%. The active ingredients are, in total, used in an amt of about 0.5 to 300 ppm. Opt. water, surfactant, another antifungal agent or antimicrobial agent are added.

- USE/ADVANTAGE - Effective anti-fungal activity upon using in latex emulsion, water paint, metal processing oil, starch, coating colour for paper, lignin soln., etc. without giving undesirable colour to the object. The agent can be stored for a long period of time without a decrease in activity. (0/0)